

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-270208

(43)Date of publication of application : 25.09.1992

(51)Int.Cl.

A61K 7/00

(21)Application number : 03-114188

(71)Applicant : ISHIZUKA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1991

(72)Inventor : SHIMONO FUJIO  
YAMAMOTO KOICHI  
ONISHI TOSHIYUKI  
MIYOSHI RYOTA

## (54) COSMETIC CONTAINING SOLUBLE GLASS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cosmetic capable of exhibiting sterilizing effect over a long period and having high safety containing a soluble glass which contains at least one ingredient among metal ions of inorganic antimicrobial agents having high safety, that is, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> having antimicrobial property and free from skin irritation.

CONSTITUTION: At least one ingredient among metal ions such as Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> is added to a soluble glass which contains at least one kind of glass among a borosilicate-based and phosphoric acid salt-based glasses, and the mixture is used as a cosmetic. Thereby the above-mentioned ions are gradually eluted in the cosmetic and a sufficient sterilization effect is exhibited over a long period and the cosmetic is free from skin irritation and with safety. The cosmetic is particularly preferably used in a form of cosmetic containing water, that is, a liquid, foundation, lotion, emulsion, shampoo, rinse, etc. When the cosmetic is used as one with no water, e.g. powder, foundation, eye shadow, lip stick, or body powder, said effect is also sufficiently exhibited by making the soluble glass composition hygroscopic, thus the cosmetic is advantageously used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-270208

(43) 公開日 平成4年(1992)9月25日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

A 61 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

B 7327-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-114188

(22) 出願日 平成3年(1991)2月22日

(71) 出願人 000198477

石塚硝子株式会社

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号

(72) 発明者 下野 富二雄

愛知県知多市つつじが丘1丁目14番地

(72) 発明者 山本 幸一

名古屋市市中川区中郷町3丁目307番地

(72) 発明者 大西 敏行

愛知県岩倉市栄町一丁目5番地

(72) 発明者 三好 良太

埼玉県与野市上落合324番地の4

(54) 【発明の名称】 溶解性ガラスを含む化粧料

(57) 【要約】

【目的】化粧料は、従来、その原料中に含まれる細菌、生産工程中で混入する細菌、或いは、使用中に入る細菌の為に、使用すると皮膚障害を起こすことがあり、これら細菌の弊害をなくするため、加熱殺菌及び有機系の防菌剤を使用しているが、有機系の防菌剤を使用すると、有機系の防菌剤が化粧料中に残り、皮膚障害を起こすことがあった。従って、より安全な化粧料の提供を目的とする。

【構成】抗菌性を有する  $Ag^+$ 、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等の金属イオンの内少なくとも1成分を含有する溶解性ガラスを含む化粧料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Ag^+$ 、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  の金属イオンの内少なくとも1成分を含有する溶解性ガラスを含む化粧料。

【請求項2】 処方中に水を含まない請求項1項記載の化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】（産業上の利用分野）本発明は、安全性の高い無機系抗菌剤を含む化粧料に関し、さらに詳しくは、抗菌性を有する  $Ag^+$ 、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等の金属イオンの内少なくとも1成分を含有する溶解性ガラスを含む皮膚刺激のない化粧料に関するものである。

【0002】（従来の技術）従来、化粧料としては、液状、クリーム状、粉末状等のものがあるが、いずれの形状をしていても、直接肌につけられるため、化粧料の製造工程及び使用過程等において、細菌で汚染されていると、皮膚障害を起こす場合があった。これらの細菌汚染防止のために、使用する原料をエチレンオキサイドガスで滅菌したり、パラオキシ安息香酸系、サルチル酸、デヒドロ酢酸系などの有機系防腐剤を使用してきた。

【0003】これらの対策によって、化粧料の細菌汚染は防止出来たが、一部の肌の弱い人の間で、前記の有機系防腐剤による皮膚障害いわゆるパラベンアレルギーが時々問題になっている。この問題を解決するために、銀化合物や金属イオンを保持したゼオライト等が提案されているが、これらのものは、金属イオンの溶出速度をコントロールする事が難しく、長期間に亘り安定した防腐効果が得られない、また、カビに対する効果が弱い、或いは、光に当たると変色するなどの問題があった。

【0004】（発明が解決しようとする課題）本発明は、前記したような問題点のない、即ち、細菌汚染されず、皮膚刺激のない安全性の高い化粧料を提供しようとするものである。

【0005】（課題を解決するための手段）本発明者らは、前記課題を解決する為に、古来銀や銅の容器が食物の腐敗を防ぎ安全性が高い事からヒントを得て本発明を完成するに至った。即ち、抗菌性を有する  $Ag^+$ 、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  等の金属イオンの内少なくとも1成分を含有する溶解性ガラスを含む化粧料にすることによって、徐々にこれらのイオンが化粧料中に溶出し、長期間に亘り充分な殺菌効果を有し、しかも皮膚刺激のない安全性の高い化粧料が得られる。

【0006】本発明で使用する溶解性ガラスは、硼珪酸塩系及び磷酸塩系の内、少なくとも1種類である。ガラスは、一般に耐久性のよい材料であるが、その骨格となる網目構造を弱くすることによって、水に溶解し易くすることが出来る。網目構造を弱くするためには、ガラスの修飾置換物の量を増加したり、副酸、或いは燐酸を増加すれば、実施可能である。溶解性ガラスの製造方法

は、通常の硝子の製造方法と同様に、目標組成に調整したバッチを加熱し、硝子化すれば良い。又、最近話題になっているゾルーゲル法を利用した硝子であっても良く、特に制限はされない。一方、銀、銅容器は古代から食物の腐敗を防ぐ事が知られている。これはこれらの金属から極く微量の金属イオンが溶出しているためである。銀は、溶液中で約  $20 \mu g/l$  程度で殺菌力を示すと言われている。銀イオンや銅イオン等は、極微量でも、菌類などの生育を防止するオリゴジナミーと呼ばれる働きがあり、細菌やかびなどの細胞中の活性酵素中心と結合して強い殺菌力を示す。

【0007】本発明の溶解性ガラスに、銀イオン及び（または）銅イオンを存在させた抗菌剤の水に対する溶解速度の例を挙げると、銀イオンの場合には、ガラスの粒径を  $420 \sim 600 \mu m$ 、水温  $20^\circ C$  の水に浸漬した場合、1時間当たり、ガラス  $1g$  当たり換算で、 $0.00001 \sim 50 mg$  の範囲で、銀イオンの溶出量を自由にコントロール出来るものである。又、銅イオンの場合には、銀イオンの場合と同様にテストして、 $0.00001 \sim 300 mg$  の範囲で、銅イオンの溶出量を自由にコントロール出来るものである。このように水に溶解する速度を自由にコントロールした溶解性ガラスと銀イオン及び（または）銅イオン等との組合せにより、これらの金属イオンの溶出速度を制御できる。

【0008】前記の抗菌剤を含む溶解性ガラスを各種の化粧料に添加する事によって、安全性の高い、抗菌、抗かび効果のある化粧料が得られる。安全性の例を挙げると、次の通りである。OECD化学物質毒性試験指針（1981）に準拠し、皮膚一次刺激性試験を行ったところ、原粉曝露後、ウサギになんら刺激反応は認められなかった。また、日本産業衛生協会法により、原粉を接着した布を人の皮膚に貼付けてテストしたところ、全く異常は認められなかった。

【0009】本発明の化粧料は処方中に水を含む物、即ち、リキッド、ファンデーション類、化粧水、乳液、シャンプー、リンス等には特に好ましい。また、処方中に水を含まない物、即ち、パウダー、ファンデーション、アイシャドウ、口紅、ボディパウダー、ベビーパウダー等に使用しても溶解性ガラス組成を吸湿性にする事により充分効果を発揮する。

【0010】本発明の銀イオン等を含む溶解性ガラスを含有した化粧料の製造方法は、前記ガラスの平均粒径を  $20 \mu m$  以下、望ましくは  $5 \mu m$  以下に粉碎して、化粧料の処方中に加え、充分混合して作るのである。又、リキッド、ファンデーション類、化粧水、乳液、シャンプー、リンス等には、粒径  $2 \sim 10 mm$  程度のビー玉状の物を所定量添加し、使用する時容器中から出ないようにする方法も考えられる。以上の様にして得られた銀等を含む溶解性ガラスを添加した化粧料は、銀イオン等が徐々に溶出してきて、長期間にわたり充分抗菌、抗かび効

果を有し、しかも皮膚刺激がなく安全性の高い化粧料となる。次に実施例を説明し、本発明を明らかにする。

【0011】

\*【実施例1】次の組成からなるタルカムパウダーを作った。

タルク (平均粒径15 $\mu$ m)	90.3部 (重量部)
ナイロン12パウダー	7.0部 (重量部)
ジメチルポリシロキサン (20CS)	2.0部 (重量部)
銀イオン含有溶解性ガラス	0.5部 (重量部)
香料	0.2部 (重量部)

尚、銀イオン含有溶解性ガラスは下記の物を使用した。

理論硝子組成	……B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 45mol%、SiO <sub>2</sub> 40mol%、Na <sub>2</sub> O 15mol%、Ag <sub>2</sub> O 0.5wt%
溶解速度	……0.004mg/g/Hr (ガラス粒径425~600 $\mu$ mで、20℃、水中テスト時の銀イオン溶出量)
粒径	……10 $\mu$ m以下

上記の原料をヘンシルミキサーで混合し、更にアトマイザーで粉碎し、目的のタルカムパウダーを得た。原料タルクは滅菌していないものを使用し、この様にして得たタルカムパウダーおよび原料タルクの一般生菌数及びかび数を化粧品一般に用いられる混釈平板培養法に準じ測定した結果を表-1に示す。

表-1 一般生菌数及びかび数の測定結果

	一般生菌数	かび数
タルカムパウダー	陰性/g	陰性/g
原料タルク	500ヶ/g	200ヶ/g

このタルカムパウダーをバフを用いた通常の使用条件下で1日2回使用し6ヶ月後に、一般生菌数及びかび数を測定した結果、共に陰性であり、全く問題なかった。

★【0012】

【実施例2】次の成分-1~3から成るパウダーファンデーションを作った。

成分-1…シリコン処理酸化チタン	10	重量部
シリコン処理カオリン	10	重量部
シリコン処理セリサイト	22	重量部
シリコン処理マイカ	20	重量部
シリコン処理タルク	19	重量部
シリコン処理ベンガラ	0.3	重量部
シリコン処理黄酸化鉄	1.1	重量部
シリコン処理黒酸化鉄	0.1	重量部
ナイロン12パウダー	5	重量部
成分-2…銀イオン含有溶解性ガラス	0.5	重量部

理論硝子組成……P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 50mol%、CaO 44mol%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6mol% Ag<sub>2</sub>O 0.5wt%  
溶解速度 ……0.001mg/g/Hr (ガラス粒径425~600 $\mu$ mで、20℃、水中テスト時の銀イオン溶出量)  
粒径 ……10 $\mu$ m以下

成分-3…流動パラフィン	5	重量部
ミリスチン酸イソプロピル	5	重量部
メチルフェニルポリシロキサン	2	重量部

成分-1のシリコン処理粉体は下記の方法で処理した。まず、処理しようとする粉体 (酸化チタン、カオリン、セリサイト、マイカ、タルク、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄) を計量しヘンシルミキサーで混合した。次に粉体100重量部 (以下同じ) に対してキシロール15部、メチルヒドロジェンポリシロキサン1.5部、水

5部の溶解混合物を加えて、再度ヘンシルミキサーで混合した。この混合物を風乾により、キシロールを除去し130℃、2時間焼付けして、シリコン処理粉体を得た。成分-1及び成分-2をヘンシルミキサーで混合し、アトマイザーで粉碎した。この中に成分-3の加熱混合物を加え、ヘンシルミキサーで混合し、再

5

度アトマイザーで粉碎した。これをJIS250 $\mu$ mのフルイを通し中皿に充填成形し、パウダーファンデーションを作った。

【0013】前記パウダーファンデーション（実施例2製品）の品質性能をテストするために、従来法で生産す

成分-1…シリコン処理酸化チタン	10	重量部
シリコン処理カオリン	10	重量部
シリコン処理セリサイト	22	重量部
シリコン処理マイカ	20	重量部
シリコン処理タルク	19	重量部
シリコン処理ベンガラ	0.3	重量部
シリコン処理黄酸化鉄	1.1	重量部
シリコン処理黒酸化鉄	0.1	重量部
ナイロン12パウダー	5	重量部
成分-2…メチルパラベン	0.2	重量部
ブチルパラベン	0.2	重量部
デヒトロ酢酸ソーダ	0.1	重量部
成分-3…流動パラフィン	5	重量部
ミリスチン酸イソプロピル	5	重量部
メチルフェニルポリシロキサン	2	重量部

成分-1のシリコン処理粉体及びパウダーファンデーションの製造方法は、前記実施例2の場合と全く同様の方法である。

【0014】実施例2のサンプルの品質性能をテストするために、従来法で生産するパウダーファンデーション※

成分-1…シリコン処理酸化チタン	10	重量部
シリコン処理カオリン	10	重量部
シリコン処理セリサイト	22.5	重量部
シリコン処理マイカ	20	重量部
シリコン処理タルク	19	重量部
シリコン処理ベンガラ	0.3	重量部
シリコン処理黄酸化鉄	1.1	重量部
シリコン処理黒酸化鉄	0.1	重量部
ナイロン12パウダー	5	重量部
成分-2…防菌剤	0	
成分-3…流動パラフィン	5	重量部
ミリスチン酸イソプロピル	5	重量部
メチルフェニルポリシロキサン	2	重量部

成分-1のシリコン処理粉体及びパウダーファンデーションの製造方法は、前記実施例2の場合と全く同様の方法である。

【0015】実施例2、比較例-1、比較例-2で得ら

表-2 一般生菌数及びカビ数の測定結果

パウダーファンデーション	一般生菌数	カビ数
実施例2	陰性/g	陰性/g
比較例-1	陰性/g	陰性/g
比較例-2	$2 \times 10^4$ /g	$2 \times 10^3$ /g

【0015】また30人のパネラーを対象として、実施例2、比較例-1、比較例-2で得られたパウダーファンデーションのパッチテストを行った。その結果を表-3に示す。

表-3 パウダーファンデーションのバッチテスト結果

パウダーファンデーション	+	±	-
実施例2	0	0	30
比較例-1	0	2	28
比較例-2	0	0	30
判定基準……+ = 全面紅斑、± = 部分的紅斑、- = なし			

以上の結果から、比較例-1の処方に付いては、いわゆるパラベンアレルギーが若干見られた。

[0016]

\*10

成分-1…酸化チタン 3 重量部 (以下同じ)

亜鉛華 5

マイカ 10

タルク 10

ベンガラ 0.7

黄酸化鉄 1.1

黒酸化鉄 0.2

成分-2…銀イオン含有溶解性ガラス 0.5

理論硝子組成…… $P_2O_5$  50mol%,  $MgO$  44mol%,  $Al_2O_3$  6mol%  $Ag_2O$  1.0wt%

溶解速度 ……0.0003mg/g/Hr (ガラス粒径425~600 $\mu$ mで、20℃、水中テスト時の銀イオン溶出量)

粒 径 ……5 $\mu$ m以下

成分-3…スクワラン 10

成分-5…エチルアルコール 10

成分-5…グリセリン 1

精製水 48.5

成分-1及び成分-2をヘンシルミキサーで混合し、成分-3を吹き付けつつ更に混合し、アトマイザーで粉砕した。成分-5を混合溶解し、成分-4を加えて充分混合した後、成分-1、成分-2成分-3のアトマイザー※

※で粉砕したものを加えて均一に混合して水おしろいを得た。原料タルクは滅菌していないものを使用し、この様にして得た水おしろい及び原料タルクの一般細菌数及びかび数を測定した結果を表-4に示す。

表-4 一般細菌数及びかび数の測定結果

	一般細菌数	かび数
水おしろい	陰性/g	陰性/g
原料タルク	500ヶ/g	200ヶ/g

この水おしろいをパフを用いた通常の使用条件で1日2回使用し6ヶ月後に一般細菌数及びかび数を測定した結果、実施例3の水おしろいは、共に陰性でまったく問題なかった。

[0017]

【実施例4】次の成分-1~5から成る水おしろいを作った。

成分-1…酸化チタン 3 重量部 (以下同じ)

亜鉛華 5

マイカ 10

タルク 8

ベンガラ 0.7

黄酸化鉄 1.1

黒酸化鉄 0.2

成分-2…銅イオン含有溶解性ガラス 2.5

理論硝子組成…… $P_2O_5$  60mol%,  $K_2O$  20mol%,  $CaO$

15mol% CuO 5.0mol%

溶解速度 …… 0.002mg/g/Hr (ガラス粒径425~60

0 $\mu$ mで、20℃、水中テスト時の銅イオン溶出量)

粒 径 …… 10 $\mu$ m以下

成分-3…スクワラン 10

成分-4…エチルアルコール 10

成分-5…グリセリン 1

精製水 48.5

成分-1及び成分-2をヘンシルミキサーで混合し、成分-3を吹き付けつつ更に混合し、アトマイザーで粉砕した。成分-5を混合溶解し、成分-4を加えて充分混合した後、成分-1、成分-2成分-3のアトマイザー\*で粉砕したものを加えて均一に混合して水おしろいを得た。原料タルクは滅菌していないものを使用し、この様にして得た水おしろい及び原料タルクの一般生菌数及びかび数を測定した結果を表-5に示す。

表-5一般生菌数及びかび数測定結果

	一般生菌数	かび数
水おしろい	陰性/g	陰性/g
原料タルク	500ヶ/g	200ヶ/g

この水おしろいをバフを用いた通常の使用条件で1日2回使用し、6ヶ月後に、一般生菌数及びかび数を測定した結果共に陰性でまったく問題なかった。

【0018】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明に係わる化粧料は、溶解性ガラスから溶出してくる極微量の抗菌成分の働きを使用するものであるため、次の通りの効果があ

る。①従来品と比較して、安全性が高い。②溶解性ガラスの組成を選択することによって、抗菌成分の溶出量を自由にコントロールできる。③従来の加熱やエチレンオキシドガス等による、事前又は事後の殺菌が必要なくなり、その為に必要な工程を削減出来るので、大幅な合理化が可能である。